



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Off nl gungsschrift**  
⑩ **DE 40 34 725 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 34 725.7  
㉑ Anmeldetag: 31. 10. 90  
㉒ Offenlegungstag: 7. 5. 92

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C 08 L 25/00**

C 08 J 3/09  
C 08 J 3/18  
C 08 G 18/10  
C 08 G 18/32  
C 08 G 18/80  
C 09 J 125/00  
C 09 K 3/10  
C 09 D 125/02  
// (C08L 25/00,25:08,  
25:16) (C08L 25/00,  
33:02,35:00,33:14)  
(C09J 125/00,175:00)  
(C09D 125/02,109:06,  
133:12,133:26)

**DE 40 34 725 A 1**

⑦1 Anmelder:

Teroson GmbH, 6900 Heidelberg, DE

⑦4 Vertreter:

Uexküll, Frhr. von, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,  
Dipl.-Ing.; Kameke, von, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH  
Dr.sc.techn., Pat.-Anwalte, 2000 Hamburg

⑦2 Erfinder:

Scheffler, Ingolf, Dr.; Ruch, Klaus, Dr., 6908  
Wiesloch, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Plastisolzusammensetzung

⑤7 Eine Plastisolzusammensetzung auf Basis von Styrolcopolymeren, Weichmachern und anorganischen Füllstoffen enthält als Styrolcopolymere durch Emulsionspolymerisation herstellbare Copolymere, welche a) Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und b) 3 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Copolymere) Methacrylsäure, Acrylsäure und/oder Itaconsäure enthalten. Zur Erhöhung der Abriebfestigkeit können weitere Vernetzer oder Verstärker zugesetzt werden. Die Plastisole sind im Kraftfahrzeugbar als Unterbodenschutzmittel, als Klebstoff für die Haubenunterfütterung, als Masse zum Schwellerschutz, als Nahtabdichtungsmittel bzw. als Bördelnahtklebstoff oder als Punktschweißpaste und in der Verpackungsmittelindustrie als Dichtungsmasse für Behälterverschlüsse oder als Nahtabdichtungsmittel bzw. als Bördelnahtklebstoff für Blechdosen geeignet.

**DE 40 34 725 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neuartige Plastisolzusammensetzung auf Basis von Styrolcopolymeren, Weichmachern und anorganischen Füllstoffen sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Zusätzen.

Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen aushärten. Die in der Praxis heute noch gebräuchlichen Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvriges Polyvinylchlorid (PVC), welches in einem flüssigen Weichmacher dispergiert ist und eine Paste bildet. Derartige Polyvinylchloridplastisole finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden beispielsweise als Dichtungsmassen, z. B. für Nahtabdichtungen bei Metallbehältern oder als Bördelnahkleber in der Metallindustrie, als Korrosionsschutzüberzüge für Metalle (beispielsweise als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge), zum Imprägnieren und Beschichten von Substraten aus textilen Materialien (z. B. als Teppichrückseitenbeschichtung), als Kabelisolierungen usw. eingesetzt.

Bei der Herstellung und Anwendung von PVC-Plastisolen treten jedoch eine Reihe von Problemen auf. Schon die Herstellung von PVC selbst ist nicht unproblematisch, weil in den Produktionsstätten die dort Beschäftigten einer gesundheitlichen Gefährdung durch das monomere Vinylchlorid ausgesetzt sind. Reste an monomerem Vinylchlorid im PVC könnten darüber hinaus auch bei der Weiterverarbeitung oder bei den Endverbrauchern gesundheitsgefährdend sein, obwohl die Gehalte im allgemeinen nur noch im ppb-Bereich liegen.

Besonders schwerwiegend ist bei der Anwendung von PVC-Plastisolen, daß das PVC sowohl wärme- als auch lichtempfindlich ist und zur Abspaltung von Chlorwasserstoff neigt. Dies stellt insbesondere dann ein ernstes Problem dar, wenn das Plastisol auf eine höhere Temperatur erhitzt werden muß, da der unter diesen Bedingungen frei gesetzte Chlorwasserstoff korrodierend wirkt und metallische Substrate angreift. Dies gilt insbesondere, wenn zur Verkürzung der Gelierzeit verhältnismäßig hohe Einbrenntemperaturen Anwendung finden oder wenn wie bei der Punktschweißung lokal hohe Temperaturen auftreten.

Das größte Problem tritt bei der Entsorgung von PVC enthaltenden Abfällen auf: Neben Chlorwasserstoff können u. U. Dioxine entstehen, welche bekanntlich hochgiftig sind. In Verbindung mit Stahlschrott können PVC-Reste zu einer Erhöhung des Chloridgehaltes der Stahlschmelze führen, was ebenfalls nachteilig ist.

Es ist deshalb das Ziel der Erfindung, eine polyvinylchloridfreie Plastisolzusammensetzung zu entwickeln, deren Anwendungseigenschaften denen von PVC-Plastisolen entsprechen.

Es sind bereits Plastisole auf Polyurethan- oder Acrylatbasis bekannt geworden. Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme unterscheiden sich in der Anwendung grundlegend von üblichen Plastisolen, den Anwendern stehen die für deren Verarbeitung erforderlichen komplizierten Anlagen in der Regel nicht zur Verfügung. Ein-Komponenten-Polyurethansysteme sind nicht ausreichend lagerstabil. Wenn man versucht, diesen Nachteil durch Verkapselung der Isocyanate zu beseitigen, ist dies sehr aufwendig, so daß diese Produkte dann kostenmäßig mit PVC-Plastisolen nicht konkurrieren können. Auch die Abriebfestigkeit ist für viele Anwendungen, z. B. als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge, nicht ausreichend.

Acrylat-Plastisole, wie sie durch die DE-PS 24 54 235 und 25 29 732 bekanntgeworden sind, erfüllen zwar die eingangs genannten technischen Anforderungen weitgehend, die erforderlichen Acrylatpolymeren sind jedoch ebenfalls weitaus teurer als Polyvinylchlorid, so daß die Anwendung derartiger Acrylatplastisole bislang auf spezielle Anwendungsgebiete, beispielsweise als Punktschweißpasten, beschränkt geblieben ist, bei denen PVC-Plastisole völlig versagen. Plastisole auf Basis von Styrol/Acrylnitril-Mischpolymerisaten gemäß der EP-OS 2 61 499 stellen wegen unzureichender Abriebfestigkeit bzw. Lagerstabilität ebenfalls noch keine befriedigende Lösung dar.

Es wurde jetzt gefunden, daß man Plastisolzusammensetzungen mit ausgezeichneten Anwendungseigenschaften, insbesondere guter Lagerstabilität, guter Haftung auf Metallen und hoher Abriebfestigkeit, erhalten kann, wenn man als organische Polymerkomponente durch Emulsionspolymerisation herstellbare Styrolcopolymere einsetzt, welche

a) Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und

b) 3 bis 20 Gew. % (bezogen auf das Copolymere) Methacrylsäure, Acrylsäure und/oder Itaconsäure enthalten.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Emulsionspolymerisation dieser Styrolcopolymeren Polymerteilchen mit einer sehr einheitlichen durchschnittlichen Primärteilchengröße von etwa 0,3 bis 1,5  $\mu\text{m}$  erhalten werden können, bei denen die polaren Carboxylgruppen im wesentlichen außen angeordnet sind und als lipophobe Reste offenbar für die Stabilität der Dispersionen dieser Teilchen im Weichmacher bei Raumtemperatur verantwortlich sind. Gegebenfalls kann der Polymerisationsprozeß so gelenkt werden, daß eine bimodale Verteilung der Primärteilchen erreicht wird. Diese Ausführungsform ist besonders wünschenswert, wenn trotz hohem Polymeranteil in der Plastisolzusammensetzung eine niedrige Viskosität erreicht werden soll. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen zum Gelieren des Plastisols dringt dagegen der Weichmacher in den Styrolkern ein und führt zum Gelieren des Plastisols. Die Verwendung von Kern/Schale-Copolymeren auf Methacrylatbasis ist zwar in den DE-PS 25 43 542, 27 22 752 und 29 49 954 bereits beschrieben, doch ist es neu und überraschend, daß Copolymere aus Styrol und einer untergeordneten Menge Methacrylsäure bzw. Acrylsäure (nachfolgend kurz als (Meth)acrylsäure bezeichnet) derartige Polymerpulver bilden, aus denen besonders vorteilhafte Plastisolzusammensetzungen hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren weisen ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 200 000 bis 1 000 000 auf und enthalten neben Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol 3 bis 20 Gew. %, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew. % (Meth)acrylsäure und/oder Itaconsäure. Mit steigendem Gehalt an

(Meth)acrylsäure und/oder Itaconsäure steigt die Lagerstabilität der Plastisole an. Aufgrund der freien Carboxylgruppen zeigen die Plastisole darüber hinaus eine hervorragende Haftung auf Substraten aus Metall (z. B. Stahl oder Zink) oder auf kataphoretischen Elektrotauchlacken. Der Gehalt an (Meth)acrylsäure und/oder Itaconsäure im Copolymeren soll jedoch 20 Gew.% und vorzugsweise etwa 10 Gew.% nicht übersteigen, weil dann die Abriebfestigkeit des Plastigels abnimmt. Bis zu 80 Gew.% der Comonomer-Komponente b) ((Meth)acrylsäure und/oder Itaconsäure) kann durch Methyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und/oder Glycidyl(meth)acrylat ersetzt sein.

Zur Erhöhung der Flexibilität und damit der Abriebfestigkeit des aus der erfindungsgemäßen Plastisolzusammensetzung hergestellten Plastigels kann die Styrolkomponente a) des Copolymeren bis zu 45, insbesondere bis zu 20 Gew.% (bezogen auf das Styrol) an Butadien, Isopren, Piperylen und/oder eines anderen kautschukbildenden Comonomeren enthalten.

Wie oben bereits gesagt, liegt die durchschnittliche Primärteilchengröße des Copolymerpulvers zwischen etwa 0,3 bis 1,5 µm, was durch entsprechende Steuerung der Emulsionspolymerisation erreicht werden kann. Die aus den Primärteilchen gebildeten Agglomerate weisen eine durchschnittliche Sekundärteilchengröße von weniger als 100 µm, vorzugsweise von etwa 20 bis 60 µm auf.

Erfindungsgemäß ist es darüber hinaus möglich, die Abriebfestigkeit dadurch weiter zu verbessern, daß man dem Plastisol eine bei der Geliertemperatur mit dem Copolymeren unter Vernetzung reagierende Verbindung in einer Menge bis zu 40 Gew.-% zusetzt. Für eine Reaktion mit den vorhandenen Carboxylgruppen kommen insbesondere langkettige Epoxyverbindungen, epoxidierte Polybutadiene oder auch epoxidierte natürliche Öle wie epoxidiertes Sojabohnenöl in Betracht. Geeignet sind ferner auch di- oder polyhydroxyfunktionelle Polyethylen- und/oder Polypropylen glykole. Weiterhin können flüssige hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder mercaptan-terminierte Flüssigpolymere anstelle von oder in Kombination mit den oben genannten Polypropylen glykolen verwendet werden. Die Bildung von Esterbindungen zwischen diesen Verbindungen und den Carboxylgruppen des Styrolcopolymeren findet im allgemeinen bereits beim Erwärmen des Plastisols auf die Geliertemperatur statt. Gegebenenfalls können jedoch geeignete Katalysatoren in einer Menge von etwa 0,01 bis 2,0 Gew.-%, z. B. Imidazol oder substituierte Imidazole wie N-Alkylimidazole, z. B. N-Methylimidazol, tert. Amine, Tetramethyldiamin oder Harnstoffderivate zugesetzt werden. Für die Esterbildung mit Glykolen sind auch Alkylbenzolsulfonsäuren und Titanate als Katalysatoren geeignet.

Falls das Styrolcopolymer geringe Mengen an Glycidyl(meth)acrylat als Comonomer enthält, kann man dem Plastisol als mit den Epoxidgruppen vernetzend wirkende Verbindungen Di- oder Polyamine, Di- oder Polycarbonsäuren oder Mercaptoverbindungen zufügen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Plastigele besteht darin, daß man in dem Weichmacher Polyurethanbildner in Form von Isocyanatpräpolymeren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen löst. Die Isocyanatpräpolymeren enthalten dabei vorzugsweise blockierte Isocyanatgruppen, z. B. durch Caprolactam blockierte Isocyanatgruppen, oder sie liegen in Form von festen, mikroverkapselten Isocyanatpräpolymeren als Dispersion in der flüssigen Phase vor. Diese Isocyanatpräpolymeren können in einer Menge bis zu 30 Gew.-% der Gesamtformulierung vorliegen, die (cyclo)aliphatischen Diamine können bei niedermolekularen Aminen (bis zu einem Molekulargewicht von etwa 500) bis zu 5 Gew.-%, bei höhermolekularen Diaminen bis zu 30 Gew.-% der Gesamtformulierung ausmachen. Beim Erhitzen auf die Geliertemperatur tritt eine Polyurethanbildung ein, wobei mit dem dispergiert vorliegenden Styrolcopolymeren möglicherweise eine IPN-Struktur (Interpenetrating Polymer Network) gebildet wird.

Auf 100 Gewichtsteile des Styrolcopolymeren enthält die Plastisolzusammensetzung etwa 30 bis 1000 Gewichtsteile Weichmacher. Als Weichmacher sind an sich die herkömmlichen organischen Weichmacher geeignet (vergl. hierzu Paul E. Bruins, Plasticizer Technology (Weinhold Publishing Corporation, New York), Bd. 1, S. 228 bis 232). Bevorzugt werden Alkylphthalate wie Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Butylbenzylphthalat, Dibenzylphthalat und ganz besonders Diisononylphthalat. Geeignet sind jedoch auch die bekannten Weichmacher aus der Gruppe der organischen Phosphate, Adipate und Sebacate oder auch Benzylbenzoat oder Diphenylether.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Styrolcopolymeren erfolgt durch Polymerisation in Emulsion vorzugsweise nach dem sogenannten Keimlatexverfahren. Dabei wird zunächst in wäßriger Phase unter Verwendung geeigneter Emulgatoren ein Keimlatex erzeugt, welcher vorgelegt wird, worauf die Monomeren und ggf. weiterer Emulgator zudosiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, die gewünschte durchschnittliche Teilchengröße relativ genau einzustellen. Ferner erreicht man, daß sich die hydrophilen Reste, insbesondere die Carboxylgruppen, nach außen zur wäßrigen Phase hin orientieren, so daß die gewünschte Kern/Schale-Struktur erhalten wird. Es ist jedoch ggf. auch möglich, zunächst überwiegend die Styrolkomponente zu polymerisieren und das Comonomere erst im späteren Stadium der Polymerisation zuzugeben; diese Arbeitsweise empfiehlt sich insbesondere dann, wenn die Comonomeren weniger polare Reste aufweisen, z. B. Estergruppen.

Anschließend werden die so erhaltenen Dispersionen in ein trocknes Pulver überführt, wofür die Sprühtrocknung besonders geeignet ist, wenn dabei die Temperaturbedingungen so gewählt werden, daß die Primärteilchen nicht zusammensintern, sondern lediglich lockere Agglomerate bilden.

Die erfindungsgemäßen Plastisole eignen sich im Kraftfahrzeugbau besonders als Unterbodenschutzmittel sowie ferner als Klebstoffe für die Haubenunterfütterung, als Massen zum Schwellerschutz, als Nahtabdichtungsmittel und Bördelnahtklebstoffe und als Punktschweißpasten. In der Verpackungsmittelindustrie können sie als Dichtungsmassen für Behälterverschlüsse wie Kronenkorken sowie als Nahtabdichtungsmittel und Bördelnahtklebstoffe für Blechdosen mit Vorteil Anwendung finden.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen:

# DE 40 34 725 A1

## Beispiel 1 (Herstellung des Copolymeren)

Es wurden die folgenden Komponenten eingesetzt:

|                     |               |                     |         |          |
|---------------------|---------------|---------------------|---------|----------|
| 5                   | Vorlage       | Wasser              | 263,8 g | 25,41%   |
|                     |               | Saat-Latex          | 27,3 g  | 2,63%    |
|                     |               | Texapon K 12        | 0,1 g   | 0,01%    |
|                     |               | Isoascorbinsäure    | 0,3 g   | 0,03%    |
| 10                  | Monomere      | Styrol              | 462,5 g | 44,55%   |
|                     |               | Methacrylsäure      | 37,5 g  | 3,61%    |
|                     | Emulgator     | Wasser              | 190,0 g | 18,30%   |
|                     |               | Texapon K 12        | 3,7 g   | 0,35%    |
|                     |               | Isoascorbinsäure    | 1,0 g   | 0,10%    |
| 15                  | Initiator I   | t-Butylhydroperoxid | 1,0 g   | 0,10%    |
|                     | Initiator II  | Wasser              | 50,0 g  | 4,82%    |
| t-Butylhydroperoxid |               | 0,6 g               | 0,06%   |          |
| Texapon K 12        |               | 0,1 g               | 0,001%  |          |
| 20                  | Initiator III | t-Butylhydroperoxid | 0,3 g   | 0,003%   |
|                     |               |                     |         | 1038,2 g |

25 In einem Reaktionsgefäß mit Ankerrührer, Innenthermometer, Stickstoffzufuhr, Vakuumanschluß, Rückflußkühler und drei geschlossenen Tropftrichtern in einem heizbaren Wasserbad wurden der Saat-Latex in Wasser mit dem Emulgator (Natriumlaurylsulfat, Texapon® K12 der Fa. Henkel) und Isoascorbinsäure vorgelegt. Dabei wurde entmineralisiertes und von Luftsauerstoff befreites Wasser verwendet. Die gesamte Apparatur wurde gründlich mit Stickstoff gespült und während der Polymerisation wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die

30 Apparatur geleitet.  
Nach Aufwärmen der Vorlage auf 75°C wurde 1 g t-Butylhydroperoxid als Initiator I zugesetzt. Anschließend begann der gleichmäßige Zulauf von Monomeren, Emulgator und Initiator II über einen Zeitraum von 4 Stunden. Während der Zugabe wird die Temperatur so geregelt, daß sie 85 bis 90°C nicht überschreitet. Die Rührgeschwindigkeit darf nicht zu hoch sein, die Monomeren müssen jedoch ausreichend in der wäßrigen Phase dispergiert werden.

35 Nach Zulauf der drei Komponenten wird eine weitere Stunde lang bei 75°C gerührt. Anschließend wird der Initiator III zugesetzt. Nach weiterem Rühren während 2 Stunden bei 75°C wird die Dispersion gekühlt und unter Siebung abgelassen, wobei nur eine geringfügige Menge an Koagulat auf dem Sieb zurückbleibt.

40 Zur Gewinnung eines für die Plastisolherstellung geeigneten Polymerpulvers wird die Dispersion sprühtrocknet, wobei die jeweils gewählten Parameter von der eingesetzten Anlage abhängig sind. Folgende Bedingungen wurden angewendet:

Luftteinlaßtemperatur: 180 – 200°C,  
Luftauslaßtemperatur: 80 – 85°C,  
45 Teilchengröße des getrockneten Pulvers: 35 ± 5 µm.

## Beispiel 2

### Herstellung eines Plastisols

50 Ein Plastisol wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt:

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1:   | 100 Teile |
| Diisononylphthalat (Weichmacher): | 100 Teile |
| 55 Bariumsulfat:                  | 100 Teile |
| Ruß:                              | 3 Teile   |

Es wurde ein Plastisol erhalten, welches sich als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge ausgezeichnet eignete.

## Beispiel 3

Aus den folgenden Komponenten wurde ein Plastisol hergestellt:

65

|                                   |           |   |
|-----------------------------------|-----------|---|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1:   | 100 Teile |   |
| Diisononylphthalat (Weichmacher): | 152 Teile |   |
| Calciumcarbonat:                  | 225 Teile |   |
| Titandioxid:                      | 3 Teile   |   |
| Haftvermittler:                   | 2 Teile   | 5 |
| Azodicarbonamid (Blähmittel):     | 3 Teile   |   |
| Hexan (Viskositätsniedriger):     | 15 Teile  |   |

Es wurde ein Plastisol erhalten, welches als Dichtungsmasse für Behälterverschlüsse (Kronenkorken) hervorragend geeignet war. 10

#### Beispiel 4

Aus den folgenden Komponenten wurde ein Plastisol hergestellt: 15

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1: | 100 Teile |
| Diisononylphthalat:             | 100 Teile |

Nach Einbrennen einer 1000 µm dicken Schicht bei 150°C/30 Min. wurde ein Abrieb von 44 Sek. gemessen. 20

#### Beispiel 5

Aus den folgenden Komponenten wurde ein Plastisol hergestellt: 25

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1: | 100 Teile |
| Diisononylphthalat:             | 100 Teile |
| Monofunktionelles Epoxid:       | 2 Teile   |

Nach Einbrennen wie in Beispiel 4 wurde bei einer Schichtdicke von 850 µm ein Abrieb von 1 Min. gefunden. 30

#### Beispiel 6

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1:         | 100 Teile |
| Diisononylphthalat:                     | 100 Teile |
| Trifunkt. Polypropylenglykol (MW 3000): | 10 Teile  |
| Methylimidazol:                         | 0,3 Teile |

Nach Einbrennen wie in Beispiel 4 wurde bei einer Schichtdicke von 750 µm ein Abrieb von 4 Min. 58 Sek. gefunden. 40

#### Beispiel 7

Aus den folgenden Komponenten wurde ein Plastisol hergestellt: 45

|                                     |           |    |
|-------------------------------------|-----------|----|
| Polymerpulver gemäß Beispiel 1:     | 200 Teile |    |
| Diisononylphthalat (Weichmacher):   | 200 Teile | 50 |
| Verkapseltes Polyurethanpräpolymer: | 100 Teile |    |
| Cycloaliphatisches Diamin:          | 10 Teile  |    |
| Calciumcarbonat (gemahlene Kreide): | 200 Teile |    |
| Calciumoxid:                        | 40 Teile  | 55 |

Nach Einbrennen wie in Beispiel 4 wurde bei einer Schichtdicke von 1000 µm ein Abrieb von 9 Min. 50 Sek. gefunden.

#### Patentansprüche

1. Plastisolzusammensetzung auf Basis von Styrolcopolymeren, Weichmachern und anorganischen Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Styrolcopolymere durch Emulsionspolymerisation herstellbare Copolymere enthält, welche

a. Styrol, α-Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und

b. 3 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) Methacrylsäure, Acrylsäure und/oder Itaconsäure enthalten. 65

2. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrolkomponente a.)

des Copolymeren bis zu 45 Gew.-% (bezogen auf das Styrol) Butadien, Isopren, Piperylen und/oder eines anderen Kautschuk bildenden Comonomeren enthält.

3. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Comonomer-Komponente b.) durch Methyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylamid ersetzt ist.

4. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Comonomer-Komponente b.) im Styrolcopolymeren 5 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Copolymere) beträgt.

5. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere als Pulver mit einer durchschnittlichen Primärteilchengröße von 0,3 bis 1,5 µm und mit einer durchschnittlichen Sekundärteilchengröße von weniger als 100 µm vorliegt.

6. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere eine Kern/Schale-Struktur aufweist, bei der die polaren Gruppen im wesentlichen außen liegen.

7. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine bei der Gelier Temperatur mit dem Copolymeren unter Vernetzung reagierende Verbindung enthält.

8. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als mit Carboxylgruppen vernetzend wirkende Verbindung langkettige Epoxyverbindungen, epoxidierte Polybutadiene oder epoxidierte natürliche Öle oder di- oder polyhydroxyfunktionelle Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole oder deren Copolymere oder hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder mercaptan-terminierte Flüssigpolymere enthält.

9. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Katalysator für die Vernetzungsreaktion enthält.

10. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Katalysator gegebenenfalls substituierte Imidazole, tertiäre Amine, Tetramethylendiamin, Harnstoffderivate, Alkylbenzolsulfonsäuren oder Titanate enthält.

11. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere als weiteres Comonomer Glycidyl(meth)acrylat enthält und daß das Plastisol als mit den Epoxidgruppen vernetzend wirkende Verbindungen Di- oder Polyamine, Di- oder Polycarbonsäuren oder Mercaptoverbindungen enthält.

12. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich gelöst in dem Weichmacher eine gegenüber dem Copolymeren untergeordnete Menge an Polyurethanbildnern in Form von Isocyanatpräpolymeren und (cyclo)aliphatischen Diaminen enthält, welche bei der Gelier Temperatur unter Polyurethanbildung reagieren.

13. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Isocyanate mit blockierten Isocyanatgruppen enthält.

14. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Isocyanatpräpolymeren in einer Menge bis zu 30 Gew.-% der Gesamtformulierung und die (cyclo)aliphatischen Diamine bei niedermolekularen Aminen (bis zu einem Molekulargewicht von etwa 500) in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bei höhermolekularen Diaminen in einer Menge bis zu 30 Gew.-% der Gesamtformulierung enthält.

15. Plastisolzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Teile des Copolymeren bis zu 700 Teile inerte Füllstoffe enthält.

16. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 im Kraftfahrzeugbau als Unterbodenschutzmittel, als Klebstoff für die Haubenunterfütterung, als Masse zum Schwellerschutz, als Nahtabdichtungsmittel bzw. als Bördelnahtklebstoff oder als Punktschweißpaste.

17. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 in der Verpackungsindustrie als Dichtungsmasse für Behälterverschlüsse oder als Nahtabdichtungsmittel bzw. als Bördelnahtklebstoff für Blechdosen.